

する試みがなされて来ている。すなわち、例えばハロゲン化ポリリン酸アンモニウム等がこれらから来ている。しかしながら、例えば金水酸化物を用いると、樹脂の特性である耐熱性は維持されるが、十分な難燃性を付与するのが困難、ハロゲン化テルを用いると十分な難燃性は付与されるが耐熱性は維持するのが困難、ポリリン酸アンモニウムを用いるが、硬い粉末に必須すると質量減少が起り実用に供し得ない。すなわち、これまでではハロゲン化及び水溶性エポキシエーテル樹脂の特性である耐熱性及び耐水性を維持しながら十分な難燃性を付与するのは困難であった。

【明明が解決しようとする課題】本発明は上記問題点を解決すべくなされたものであり、組成物中にハロゲンを含まない、すなわち、ハロゲンフリーで耐熱性及び耐水性を維持しながら十分な難燃性が付与された硬化性樹脂組成物を提供するものである。

【0007】
【課題を解決するための手段】本発明は、第1に(A)
ポリフェニレンエーテル系樹脂、(B)架橋剤、(C)
下記式(1)

RP (O) A_r2 (1)

ここでRはビニル基である。またA_rFはC₆〜C₃₀のアリーールペンゼン基である。あるいはA_rFはC₆〜C₃₀のアリーール基もしくは酸化水素基置換アリーール基である。2つのアリーール基は同一でも互いに異なっているてもよく、共有結合を介して互いに結ばれているてもよい。(1)で示される、反位型置換基を有するジアリーールホスフィンオキシド誘導体を含有し、[A] + [B] 100質量部に、
対し (A) が10〜98質量部、(B) が90〜2質量部、
及び、(C) が1〜80質量部である硬化性油脂組成物およびそのフィルムを提供する。なお、本発明の硬化性油脂組成物は、全体としてハロゲンを含んでいない。

【0008】ここで、(A) ポリフェニレンエーテル系樹脂が、(1) 不飽和基を含むポリフェニレンエーテル樹脂、及び/または (2) ポリフェニレンエーテル樹脂と不飽和基を有する化合物とが反応して生成した樹脂から選ばれる 1 種以上であることは本発明の硬化性樹脂組成物の好ましい態様である。

(B) 架橋剤には多官能性不飽和結合含有化合物が必要含有されなければならない。また架橋剤が多官能性不飽和結合含有化合物単独であることは、本発明の硬化性樹脂組成物の好ましい態様である。

【0009】第2に、第1の硬化性樹脂組成物（そのフィルムを含む）を硬化して得られた硬化物を提供する。第3に、第1の硬化性樹脂組成物（そのフィルムを含む）と基材からなる硬化性複合材料であって、基材を5〜90質量％の割合で含有することを特徴

とする硬化性複合材料を提供する。第4に、第3の硬化性複合材料を硬化して得られた硬化複合材料を提供する。第5に、第4の硬化複合材料と金属箔からなる積層体を提供する。第6に、第1の硬化性樹脂組成物の限りの金属箔の片面に形成されたことを特徴とする樹脂付き金属箔を提供する。

【0010】以下、本説明を更に詳しく説明する。本発明で用いられる(A)ポリマフェニレンエーテル系樹脂としては、例えば2,6-ジメチルフェニールの単重合体で得られるポリ(2,6-ジメチルフェニル-4,4'-フェニレンエーテル)、ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)のメタセラフエーテル共重合体、2,6-ジメチルフェニールと2,3-トリメチルフェニールの共重合体、2,6-ジメチルフェニールと2-メチル-6-フェニルフェニールの共重合体、2,6-ジメチルフェニールと多官能フェニレンエーテル化合物の存在下で重合して得られた多官能フェニレンエーテル樹脂、例えば、特開昭63-301222号公報や特開平1-297428号公報に開示されているような、2,6-ジメチルフェニールを主鎖フェニレンと脂肪族第2アミンの存在下で重合して得られる多置換ポリフェニレンエーテル樹脂等が挙げられる。

【0011】以上述べたポリフェニレンエーテル系樹脂の分子量については、30℃、0.5 g/dl のクロロホルム溶液で測定した粘度数 η_{sp}/C が、0.1~1.0 の範囲にあるものが好ましく使用できる。また、本発明でいうポリフェニレンエーテル系樹脂には変性物も含まれ、このような変性物としては、i) 不飽和基を含むポリフェニレンエーテル樹脂（特開昭64-69628号公報、特開平1-113425号公報、特開平1-13426号公報参照）、ii) ポリフェニレンエーテル樹脂と不飽和カルボニル基及び/または酸素基を含む反応生成物、が挙げられる。

【0012】本発明においては、(B)成分との相容性を向上させるために、(A)ポリフェニレンエーテル系樹脂として、上記1)及び/または1')の変性物、例えばアリル化ポリフェニレンエーテル、無水マレイン酸変性ポリフェニレンエーテル等を使用することが特に好ましい。本発明において、(A)ポリフェニレンエーテル系樹脂は、(A)成分と(B)成分の合計量、

[(A) + (B)] 100質量部に對し、10~98質量部、好ましくは10~80質量部、より好ましくは20~75質量部の範囲で加えるのが望ましい。(A)成分が10質量部未満の場合、硬化体の耐衝撃性が低下するという問題を生ず、98質量部を超えた場合は硬化体の耐薬品性が低下するという問題を生ずる。

【0013】本発明に用いられる（B）架橋剤の例としては、ジアリルフタレート、ジニルベンゼン、多官能性アクリロイル化合物、多官能性メタクリロイル化合物、多官能性イソシアネート、多官能性マレイミド、不

飽和ポリエステル、トリアリルメタクリレート、トリ
アリルメタクリレート、ポリブタジエン、スチレン-ブタ
ジエン、スチレン-ブタジエン-スチレン等の多官能性
不飽和結合含有化合物を挙げることができ、これらは単
独でまたは2種以上混合して用いられる。また、(B)
基剤としてはエポキシ樹脂を用いることもでき、エポ
キシ樹脂としては、分子中に2個以上のエポキシ基を
含有するものであればよく、公知のものか一種のみし
て2種以上組み合わせて用いられる。またエポキシ樹
脂と先に述べた多官能性不飽和結合含有化合物を併せて
用いることもできる。

【0014】このようなエポキシ樹脂の代表的な例としては、フェノール類またはアルコール類とエピクロロヒドリンとの反応によって得られるグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、アミン類またはジアマルドとエピクロロヒドリンとの反応によって得られるグリシジルのエポキシ樹脂、二重結合の酸化によって得られる内部エポキシ樹脂等が挙げられる〔これらの詳細については、例えば工業新報正樹稿、「エポキシ樹脂ハンドブック」(日刊工業新聞社、1987)を参照のこと〕。これらのエポキシ樹脂は硬化剤とともに用いることができ、硬化剤としては通常エポキシ樹脂の硬化に使用されている化合物として、例えば、フェノール系としてジアアジアンミド、芳香族アミン等、フェノール硬化剤としてフェノールポラック樹脂、クレゾールポラック樹脂、ビスフェノールA、アニリン変性・メラミン変性・グアニジン変性・ポリアミド変性等の鹽基変性フェノール樹脂等が挙げられ、これらは単独でまたは2種以上混合して用いられる。

【0015】(A)ポリフエニレンエーテル系樹脂、
(B)架橋剤に対して硬化剤としては、通常エポキシ樹脂
することでもでき、硬化促進剤としては、通常ポリベンゾ
脂に使用される硬化促進剤やラジカル開始剤が挙げられ
て、前者として、例えばイミダズ化合物が、後者と
して、例えばミタナブ化合物が挙げられる。本発明によ
うな通常の過酸化物が挙げられる。(B)架橋剤として、多官能性不飽和結合含有化合物、
(B)架橋剤として、多官能性不飽和結合含有化合物、
例はトリアリールシロキサン樹脂及び、誘電特性並びに
リソリタシメレートを用いることにより、誘電特性並びに
耐熱性に優れた硬化体を得ることができる。また(B)
硬化剤として、エポキシ樹脂、例えばビスフェノールA
型エポキシ樹脂を用いることにより、硬化時の成型加工
性に優れた硬化性樹脂組成物を得ることができ、硬化時

【0016】本発明において、(B)成分は、(A)成分と(B)成分の合計量100質量部に対し、90～200質量部、好ましくは90～200質量部、より好ましくは

い。(B)成分が2質量部未満の場合は、硬化樹脂組成物の耐薬品性が低下するという問題を生じ、90質量部を超えた場合は硬化樹脂組成物の耐衝撃性が低下すると

:(4) 002-308948 (P2002-恋:B48

いう問題を生じる。本発明において（Ｂ）成分中には、多官能性不飽和結合含有化合物が必ず含まれていなければならない。

【0017】本発明において（Ｃ）成分として用いられるのは、下記式（１）

RP(O)Ar₂.....(1)

(ここでRはビニル基、アリール基、メタリル基、または1-プロピルチン基である。またAはC₆H₅〜C₈H₅のアリール基もしくは酸化水素基型アリール基であり、2つのアリール基は同一でも互いに異なっているともよく、共有結合を介して互いに結ばれているのもよい。) Rはオキシド線導体である。

[illegible]

(B) 100質量部に対し、1~80質量部(好ましくは10~80質量部)の質量部、更に好ましくは20~50質量部の割合で添加する。
 (C) 成分の添加量が(A)+(B)+100質量部(好ましくは10~80質量部)の質量部に対し1質量部未満の場合は、(C)成分の添加が1質量部未満の場合には、(C)成分の添加が1質量部以上10質量部未満の場合には、例えばUL94 V-0を満ちたような十分な難燃性は発現しないが、クラッキング現象が起きたものが発がん性物質まで到達する。UL94 V-2がUL94 V-1に変わる、程度の難燃効果は発現する。(C)成分が10質量部以上の場合は十分な難燃性は発現する。(C)成分が80質量部を越えた場合には、硬化性樹脂組成物のワニスとしての粘度が上がりすぎる。また、ワニスへ基材が含まれなくなる等の理由で、複合材料の製造が困難になる。
 [0020] また本発明の硬化性樹脂組成物には、上記(A)~(C)に加え、その用途に応じて希望の性能を

付与する目的で、本来の性質を損なわない範囲の量の充てん剤や添加剤を配合して用いることができる。このよう
な充てん剤としては、カーボンブラック、シリカ、酸化チ
タン、チタン酸バリウム、ガラスビーズ、ガラス中空球
等を挙げることができる。また、添加剤としては、酸化
防止剤、安定剤、帯電防止剤、可塑剤、顔料、染料、
着色剤等を挙げることができる。さらに、(A)成分及
び(B)成分以外の、例えはポリオレフィン、ABS、S
BS、水添SBS、SEBS等のスチレン系樹脂等の熱
可塑性樹脂や、熱硬化性樹脂を1種あるいは2種以上配
合する場合も可能である。

【0021】上記の(A)～(C)成分を混合する方法としては、3成分を溶媒中に均一に溶解または分散させ、あるいは押し出し機等により加熱して行なう溶剤混合法、あるいは押出し機等による溶剤混合を用いられる溶剤としては、ベンゼン、トルエン、キシレンなどである。芳香族系溶媒、テトラヒドロフランが単独あるいは2種以上を組み合わせて用いられる。本発明の硬化性樹脂組成物は、あらかじめその用途に応じて所望の形状に成形してもよい。成形方法は特に限定されない。通常は、樹脂組成物を上述した溶媒に溶解させ得る形のみに成形する。キャスト法、または熱法樹脂組成物を熱溶解し好みの形状にする、加熱溶融法が用いられる。

【0022】本発明の硬化樹脂組成物は、以上に述べた硬化性樹脂組成物を硬化することにより得られるものである。硬化の方法は任意であり、熱、光、電子線等による方法を採用することができる。加熱により硬化を行う場合その温度は、ラジカル開始剤の種類によっても異なるが、80〜300℃、より好ましくは120〜250℃の範囲で好まれる。また時間としては、1分〜10時間程度、より好ましくは1分〜5時間である。本発明の硬化性樹脂組成物は、フィルム状として良好に使用することである。このようなフィルムを製造する方法として(ア)成膜に限定されることのないが、例えば(ア)〜(C)成分と必要に応じて他の成分を混ぜもしくは溶媒中に均一に溶解または分散させ、PETフィルム等に塗布した後、乾燥する方法が挙げられる。また、この硬化性樹脂組成物は、後述する硬化被覆材と同様、金属箔及び/または金属箔と張り合わせて用いることができる。

【0023】次に本発明の硬化性複合材料とその硬化化剤としての説明する。本発明の硬化性複合材料は、本発明の硬化性樹脂組成物と基材からなることを特徴とする。

ここで用いられる基材としては、ポリベンジクロロス、ク
ロソ、チョコドマッド、サーフェンジンマットなどの各
種ガラス布、アスベスト布、金属繊維布およびその他
合成もしくは天然の無機繊維布、全芳香族ポリアミド線
維、全芳香族ポリエーテル繊維、ポリベンゾオキサゾー
ル繊維等の硬質繊維から得られる繊維布または不織布、ポ
リニールコロン繊維、ポリエステル繊維、アクリル布、綿
繊維などの合成繊維から得られる繊維布または不織布、綿

布、麻布、フェルトなどの天然繊維布、カーボン繊維布、クラフト紙、コットン紙、紙—ガラス複合紙などの天然セルロース系布、ポリテトラフルオロエチレン多孔質フィルム、上記各種繊維からなるチョップドストランド等の短繊維布がそれぞれ単独で、あるいは2種以上併せて用いられる。

【0024】このような基材における割合は、硬化性複合材料100質量部を基準として5〜90質量部、より好ましくは10〜80質量部、さらに好ましくは20〜70質量部である。基材の割合が質量部より少なくすると複合材料の硬化後の寸法安定性や強度が不十分であり、また、基材の割合が90質量部より多くなると複合材料の断電特性が劣り好ましくない。本発明の硬化性複合材料には、必要に応じて樹脂・基材の界面における接着性を改善する目的でカッパリング剤を用いることができる。このようなカッパリング剤としては、シランカップリング剤、チタネートカップリング剤、アルミニウム系カップリング剤、ジルコニア系カップリング剤、第一般のものを使用してできる。

【0025】本発明の複合材料を製造する方法として、は、例えば、本発明の(A)～(C)成分と芳香族、ケトン系等の溶媒もしくはその混合溶液中に均一に溶解させた後分散させ、基材に含浸させた後乾燥する方法が挙げられる。また(A)～(C)成分を溶解して基材中に含浸してもよい。含浸は浸漬(ディッピング)、塗布等によって行われる。含浸は必要に応じて複数回繰り返すことも可能であり、またこの際溶媒や温度の異なる複数の溶媒を用いて含浸を繰り返す、最終的に希望とする樹脂組成物および樹脂量に調整することも可能である。基材がチョップアップストランド等の短繊維である場合は、本発明の(A)～(C)成分の溶解溶液中に均一分散され、その後キャスト法等により成形され、又は該(A)～(C)成分に添加され、均一に溶解混雑された後所望形状に成形される、製造される。

【0026】本発明の硬化複合材料は、このようにして得られた硬化性複合材料を加熱等の方法によって硬化させたことによって得られるものである。その製造方法は特に限定されず、得られて得られ、例えば、該硬化性複合材料を複数回、同一温度で硬化させることにより、所望の厚みの硬化性複合材料を得ることができ、また、一度接着層を設けた硬化性複合材料と硬化性複合材料を組み合わせ、層間形成や硬化は、通常条件下に各層を接合させると硬化複合材料を得ることができる。硬化性複合材料を組み合わせることで新たな層間形成の硬化複合材料を得ることが可能である。層間形成や硬化は、直ちに、通常の熱処理等を用い同時に硬化を行ってもよい。すなわち、あらかじめ層間形成して得た未硬化あるいは半硬化の複合材料を、熱処理または別の方法で処理することによって硬くさせることができる。

【0027】積層成形および硬化を同時に行う場合、そ

の条件としては、温度80〜300℃、圧力0.009〜8.98MPa、時間1分〜10時間の範囲、より好ましくは、温度150〜250℃、圧力0.098〜4.99MPa、時間1分〜5時間の範囲で行うことができる。本発明の樹脂体とは、本発明の硬化剤材料と金属箔として構成されるものである。ここで用いられる金属箔としては、例えば、銅箔、アルミニウム箔等が挙げられる。その厚みは特に限定されないが、3〜200μm、より好ましくは3〜105μmの範囲である。

【0028】本発明の積層体を製造する方法としては、例えば、上で説明した硬化性複合材料と、金属箔および／または金属板を目的に施した層材とで積層し、加熱加圧下に各層間を接合せしめると同時に熱硬化させる方法（以下「積層法」と呼ぶ）を挙げることができる。本発明の積層体においては、硬化性複合材料と金属箔が任意の順序で積層される。金属箔は上記のとおり中間層としても用いることができる。上記の他、積層と硬化を複数回繰り返して多層化することも可能である。金属箔の接着には接着剤を用いることもできる。このような接着剤としては、エポキシ系、アクリル系、フェノール系、シアノアクリレート系等が挙げられるが、特にこれらに含まれない。

【0029】上記の積層成形と硬化は、本発明の硬化性複合材料の場合と同様の条件で行うことができる。また、本発明の硬化性樹脂組成物は、樹脂成分を金属箔として使用することもできる。本発明の樹脂成分は金属箔と、本発明の硬化性樹脂組成物の膜が金属箔の片面に形成されたものである。ここで用いられる金属箔としては、例えば銅箔、アルミニウム箔が挙げられる。その厚みは特に限定されないが、3〜200μm、より好ましくは10〜105μmの範囲である。

【0030】本発明の歯脂固めき樹脂を製造する方法としては特に限定されることはなく、例えば(A)～(C)成分と必要に応じて他の成分と均一な溶液系、ナノ分散系を溶解ししくはその混合溶液中に均一に溶解させた分散液を、金属箔に塗布した後乾燥する方法が挙げられる。塗布は必要に応じて複数回繰り返すことも可能であり、また、この原組成や濃度の異なる複数の溶液を用いて塗布を繰り返し、最終的に希望とする歯脂固めおよび歯脂量に調整することも可能である。

【0031】
【発明の実施の形態】次に本発明の実施形態の例を実施例に基づき説明する。以下の実施例および比較例において「部」とは「質量部」を意味する。

【実施例1】(A)成分として、30℃、0.5g/dのクロロホルム溶液で測定した粘度 η_{sp}/C が0.54のポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)50部、(B)成分としてトリアルシリアレート(日本化成社製)46部、(C)成分としてアリアルブ(日本化社製)4部、オキシド(Aldrich社製)30部、硬化促進剤としてパーベキシジン25部

: (6) 002-308948 (P2002-048

(日本油脂社製) 6部、更にポリスチレン (GPPS、重量平均分子量 27万) 4部をトルエンに溶解させてワニスを作製し、これに目付 107 g/m^2 のガラスクロスを浸漬して含浸を行い、エアオーブン中で乾燥させて硬化性複合材料を得た。

【0032】次に硬化後の厚さが約0.8mmとなるように上記硬化複合材料を6枚重ね合わせ、その両面にて90度分間アルミニウムの網箔を用いて180℃、3.9MPaで2時間3分間プレス成形を行い硬化させた。ここに、硬化させた複合材料の両面に、UL94V-0規格に基づいて燃焼性試験を行った所、V-0となった。また、A(セルイコー電子製TMA-10型)により積層材の寸法変化率を測定したところ、室温から170℃までの温度範囲において、寸法変化率は最大0.17%であった。更に25℃で24時間水浸漬後の、積層体の質量減少率は0.0%であった。

【実施例2】＜無水マレイン酸変性ポリフェニレンエーテルの合成＞特公平7-37567号特許の参考例3に記載の方法により無水マレイン酸変性ポリフェニレンエーテルの合成を行った。すなわちドラムフレームを用いて、実施例1のポリフェニレンエーテル100質量部と無水マレイン酸2質量部、酸性促進剤としてパーベキサー25B（日本油脂社製）1質量部を室温でマレイン化し、230r.p.m.の条件下で二時間出し入れし押し出して230r.p.m.の条件下で230℃、スクリーエーテルとして＜積層体の製造・評価＞ポリフェニレンエーテルとし、無水マレイン酸変性ポリフェニレンエーテルを得た。用いた、他は実施例1と同様に積層体を作製。線膨張の測定を行い、V-0となった。また実施例1と同様にTMA-Aによる求めたガラス転移温度は174℃であつた。更に25℃で24時間水浸漬後の、積層体の質量減少分は0.0%であつた。

【0034】 <アリル化ポリフェニレンエーテルの合成例5>
特公実5-8931号公報の実施例2に記載の方法により、アリル化ポリフェニレンエーテルの合成を行った。すなわち三つフロラスコ中で、実施例1で用いたポリブチレンエーテル2.5gを脱水蒸留したTHF 100mlに溶解させ、窒素気流下で α -ブチルチルチウム(1.5モル/リ、ヘキサン溶液) 2.2mlを加え、窒素雰囲気下で1時間加熱攪拌させた。室温まで冷却した後、アリルプロパイドを0.40g加え室温のまま30分放置した。フラスコの内容物を多量のメタノール中に注いでポリマーを析出させ、尹過、メタノールによる洗浄を3回繰り返して、白色粉末状の生成物を得た。1HNMRによりアリル基の置換率を求めたところ、4%であった。

【0035】＜積層体の製造・評価＞（A）成分として
上記アリル化ポリフェニレンエーテル60部、（B）成

分としてトリアルリソシアヌレート40部、(C)成分としてアリルジフェニルホスフィンオキシド(Aldrich社製)30部、硬化促進剤としてパーヘキシン25B(日本油脂社製)6部、更にポリスチレン(GP PS、重量平均分子量27万)4部をトルエンに溶解させてワニスを作製し、実施例1と同様に積層体を作製、燃焼性試験を行いV-0の結果を得た。また実施例1と同様にTMAから求めたガラス転移温度は176℃であった。更に25℃24時間水浸漬後の、積層体の質量減少率は0.0%であった。

【0036】
【実施例4、5】硬化性樹脂組成物の組成部数を表1の通りに変えた以外は実施例1と同様に積層体を作製、燃焼性、ガラス転移温度、水浸漬後の積層体の質量減少分の測定を行った。以上実施例1～5の結果を表1に示す。

【0037】
【表1】

実施例No.		1	2	3	4	5
(A)成分/質量部	ポリフェニレンエーテル	50				
	無水マレイン酸変性ポリフェニレンエーテル		50		55	66
(B)成分/質量部	ポリフェニレンエーテル			60		
	トリアルリソシアヌレート ¹⁾	46	46	40	45	30
その他成分/質量部	GP PS ²⁾	4	4	4		4
	パーヘキシン25B ³⁾	6	6	6	6	
	パーチクルP ⁴⁾					2
	SEBS ⁵⁾					10
	シリカ ⁶⁾				42	
(C)成分/質量部	アリルジフェニルホスフィンオキシド ¹⁾	30	30	30	30	20
燃焼性試験 (UL94) 結果		V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
ガラス転移温度 /℃		177	174	178	182	166
水浸漬後の質量減少分 /%		0.0	0.0	0.0	0.0	0.0

- 1) 日本化成 (株) 製
2) 重量平均分子量27万 ポリスチレン
3) 日本油脂 (株) 製 PH25B (硬化剤)
4) 日本油脂 (株) 製 PBP
5) 旭化成 (株) 製 タフテック (硬化剤) H1041
6) 鶴橋 (株) 製 CRS1031
7) Aldrich (株) 製

すなわち実施例1～5では(C)成分としてアリルジフェニルホスフィンオキシドを用いることで、様々な組成のポリフェニレンエーテル系樹脂/多官能性不飽和結合含有化合物系において耐水性、耐熱性を維持したままV-0となった。

【0038】
【実施例6～8】硬化性樹脂組成物の組成部数を表2の通りに変えた以外は実施例1と同様に積層体を作製、燃焼性、ガラス転移温度、水浸漬後の積層体の質量減少分の測定を行った。以上実施例6～8の結果を表2に示す。

【0039】
【表2】

実施例No.		6	7	8
(A)成分/質量部	ポリフェニレンエーテル	30		30
	無水マレイン酸変性ポリフェニレンエーテル		30	
(B)成分/質量部	トリアルリソシアヌレート	10	10	20
	ビスフェノールA系エポキシ樹脂	20	20	20
	ポラック型エポキシ樹脂	20	20	20
その他成分/質量部	フェノール/ポラック樹脂	20	20	20
	イミダゾール	0.5	0.5	0.5
	パーヘキシン25B	2	2	2
(C)成分/質量部	アリルジフェニルホスフィンオキシド	30	30	30
燃焼性試験 (UL94) 結果		V-0	V-0	V-0
ガラス転移温度 /℃		166	165	172
水浸漬後の質量減少分 /%		0.0	0.0	0.0

すなわち実施例6～8では、(C)成分としてアリルジフェニルホスフィンオキシドを用いることで、様々な組成のポリフェニレンエーテル系樹脂/エポキシ樹脂/多官能性不飽和結合含有化合物系においても耐水性、耐熱性を維持したままV-0となった。

【0040】
【表3】
【実施例9、10】硬化性樹脂組成物の組成部数を表3

実施例No.		9	10
(A)成分/質量部	ポリフェニレンエーテル	90	
	無水マレイン酸変性ポリフェニレンエーテル		10
(B)成分/質量部	トリアルリソシアヌレート	10	90
(C)成分/質量部	パーヘキシン25B	3	10
	アリルジフェニルホスフィンオキシド	20	50
燃焼性試験 (UL94) 結果		V-0	V-0
ガラス転移温度 /℃		162	193
水浸漬後の質量減少分 /%		0.0	0.0

すなわち(C)成分として、実施例1と同じアリルジフェニルホスフィンオキシドを用い、樹脂の組成を大きく変えたが、いずれも耐水性、耐熱性を維持したままV-0となった。

【0042】
【表4】
【実施例11、12】硬化性樹脂組成物の組成部数を表

५४

炭素No.		11	12
(A) 成分 /質量部	ポリフェニレンエーテル 無水マレイン酸エステル ポリフェニレンエーテル	50	
(B) 成分 /質量部	トリアリルイソシアヌレート	45	45
その他成分 /質量部	GPS パーヘキシジメチル シリルジフェニル エーテル	4 6 1	4 6 5
(C) 成分 /質量部	ポリスチレン ポリスチレン ポリスチレン		
燃焼性試験 (UL94) 結果		BB	BB
ガラス転移温度 / °C		173	173
水吸収後の質量減少 / %		0.0	0.0

すなわち (C) 成分の添加量が $[(A) + (B)] \times 10$ 0 質量部に対し 1 0 質量部未満の場合、耐水性、耐熱性を維持し、 $V=0$ には到達しなかったが H₂O、V 体の可燃性を発現した。更に 2.5℃~24℃間水浸漬後の、積層体の質量減少分は 0.0%であった。

[0044]

【実施例13】実施例2と同様にワニスを作製し、これを60℃で3時間乾燥させることにより、トルエンを除去して硬化性組成物を得た。この硬化性組成物を窒素雰囲気下、真空プレス中で180℃、90分間加熱して硬化体を得た。この硬化体の燃焼収率は約1760℃で、実施例1と同様にTMAから求めたガラス転移温度は176℃であった。更に25℃で24時間水浸後、の、積層体の質量減少率は0.0%であった。

[0045]

【実施例14】実施例2と同様にワニスを作製し、これをPETフィルム上に塗布し、60℃で3時間乾燥させることにより、トルエンを乾燥して硬化性フィルムを得た。この硬化性フィルムを望遠鏡流下、真空プレス中で180℃、90分間加熱して硬化フィルムを得た。この

【0046】実施例 2 と同様にワニスを作製し、これを厚さ 1.5 μm の銅箔に樹脂層の厚さが 50 μm となるようにバーコーターで塗布し、その後エアーオーブン中で 60℃で 3 時間乾燥させた樹脂付き銅箔を作製した。次にこの樹脂付き銅箔を 2 枚重ね合わせ、180℃、3.9 MPa で 90 分間積層成形体を用いて成形・硬化させた。ここで得られた積層体の物性試験結果は V-O であった。また実施例 1 と同様に TMA から求めたガラス転移温度は 176℃であった。更に 0.5% 224 時間水浸漬後の、積層体の質量減少率は 0.25% であった。実施例 13 ～ 15 の結果を表 1 にまとめて示す。

実施例 13～15の結果を表5にまとめて示す。

【0047】

【表5】

52
知

実験例No.		13	14	15
(A) 成分 /質量部	無水マレイン酸酸性 ポリフルエニエン-テル	50	50	50
(B) 成分 /質量部	トリアリルシヤヌレート	46	46	46
その他成分 /質量部	PPS	4	4	4
(C) 成分 /質量部	パーベキサン25B アリルジフェニル ビスフッ素オキソ ド	6	6	6
		30	30	30
燃焼性試験 (UL 94) 結果		V-0	V-0	V-0
ガラス転移温度 / °C		176	175	176
水吸収率(25°C) / %		0.0	0.0	0.0

すなわちガラスクロスの入っていない、硬化体、硬化フィルム、硬化樹脂付き板においても、(C)成分としてアリルジフェニルホスフィンオキサイドを用いることにより、耐水性、耐熱性を維持したままV-0となった。着火性試験、燃焼性試験、ガラス転移温度、水吸着後の膨張率(吸水率)を用いた以外は実施例1〜3と同様に樹脂粉末と芳香族二量体型リン酸エステル(PX-200、大化化学社製)を用いた。以上が例1〜3の結果。

[0048]

【比較例1〜3】(C)成分としてアリルジフェニルホスフィンオキシド(Aldrich社製)の代わりに、

すなわち、(C)成分として芳香族二量体型リン酸エステルを用いた場合、耐水性が維持されV-Oにはなつたが、耐熱性が維持されなかった。

105001

【比較例4～6】(C)成分としてアリルジフェニルホスフィンオキシド(Aldrich社製)の代わりに、水酸化アルミニウム(ハイライトH43M 昭和電工

卷7

比較例 N. O.		4	5	6
(A) 成分 / 質量部	ポリフェニレンエーテル 無水マレイン酸変性 ポリフェニレンエーテル アリル化	50	50	
(B) 成分 / 質量部	ポリフェニレンエーテル トリアリルイソシアヌレート	46	46	40
その他成分 / 質量部	GPPS	4	4	4
(C) 成分 / 質量部	パーヘキシン 25 B 水酸化アルミニウム ^{o)}	6 30	6 30	6 30
熱特性試験 (UL 94) 結果		クラ ン	クラ ン	クラ ン
ガラス転移温度 °C		178	178	176
水素保持の質量百分 %		0.0	0.0	0.0

9) 昭和電工(株) 84 ハイジライトH43M

すなわち、(C)成分として水酸化アルミニウムを用いた場合、耐水性、耐熱性は維持されたが、クランプ燃焼となり、難燃性が発現しなかった。

123001
123002

【比較例7～9】(C)成分としてアリルジフェニルホスフィンオキシド(Aldrich社製)の代わりに、ポリリン酸アンモニウム(チッソ社製、テラージュC610052)

0)を用いた以外はそれぞれ実施例1~3と同様に積層体を作製、燃焼性試験、ガラス転移温度、水吸漬後の積層体の質量減少分の評価を行った。以上比較例7~9の結果を表8にまとめて示す。

[0053]

【表8】

表8

比較例No.		7	8	9
(A) 成分 /質量部	ポリフェニレンエーテル	50		
	無水マレイン酸酸性		50	
	ポリフェニレンエーテル			
(B) 成分 /質量部	アクリル化			60
	ポリフェニレンエーテル			
	トリアリルイソシアヌレート	45	45	40
その他成分 /質量部	PPPS	4	4	4
	パーヘキシン25B	8	6	6
	ポリリン酸アンモニウム	30	30	30
(C) 成分 /質量部				
燃焼性試験 (UL94) 結果		V-0	V-0	V-0
ガラス転移温度 /℃		178	180	176
水浸漬後の質量減少分 /%		0.2	0.2	0.2

10) チップ (株) テラージュC60

すなわち、(C)成分としてポリリン酸アンモニウムを
用いた場合、耐熱性を維持したままV-0となったが、
25℃24時間水浸漬後の質量減少分が0.2%あり、
実用に供し得なかった。
【0054】
【比較例10~12】(C)成分としてアクリルジフェニ
ルホスフィンオキシド (Aldrich社製) の代わり
に芳香族二量体型リン酸エステル (大化化学社製、PX

【0055】
【表9】

表9

比較例No.		10	11	12
(A) 成分 /質量部	無水マレイン酸酸性	50	50	50
	ポリフェニレンエーテル			
	トリアリルイソシアヌレート	45	45	45
その他成分 /質量部	PPPS	4	4	4
	パーヘキシン25B	6	6	6
	芳香族二量体型リン酸エステル	30	30	30
(C) 成分 /質量部				
燃焼性試験 (UL94) 結果		V-0	V-0	V-0
ガラス転移温度 /℃		23	37	82
水浸漬後の質量減少分 /%		0.0	0.0	0.0

すなわち、ガラスクロスが入っていない、硬化体、硬化
フィルム、硬化樹脂付き箔においても、芳香族二量体型
リン酸エステルでは耐水性が維持されV-0にはなる
が、耐熱性が維持されなかった。
【0056】
【比較例13~15】(C)成分として、アクリルジフェ
ニルホスフィンオキシド (Aldrich社製) の添加

【0057】
【表10】

表10

比較例No.		13	14	15
(A) 成分 /質量部	ポリフェニレンエーテル	50		
	無水マレイン酸酸性		50	
	ポリフェニレンエーテル			
(B) 成分 /質量部	アクリル化			60
	ポリフェニレンエーテル			
	トリアリルイソシアヌレート	45	45	40
その他成分 /質量部	PPPS	4	4	4
	パーヘキシン25B	6	6	6
	アクリルジフェニル	85	85	85
(C) 成分 /質量部	ホスフィンオキシド			
燃焼性試験 (UL94) 結果		*	*	*

*: ワニス粘度が高すぎて各浸できなかつたため評価不能。

【0058】

すなわち、(C)成分としてアクリルジフェニルホスフィ
ンオキシド (Aldrich社製) を用いても、添加部
数が [(A)+(B)] 100質量部に對し、80部を
超えた場合はワニス粘度が高くなりすぎて、塗材に各浸
させることができない。
【発明の効果】本発明により、ハロゲンフリーで特定の
硬化体のガラス転移温度を
低下させることなく、耐水性、難燃性が付与された硬化
性樹脂組成物を提供することができる。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁷
// C08L 71:12

識別記号

F I

C08L 71:12

7-73-D (参考)

Fターム(参考) 4F071 AA39X AA51 AA51X AA77
AF02 AF39 AF40 AF45 AF47
B802 BC01
4F100 AB01B AB33B AH10A AK54A
BA02 CA02A CA08A EJ08A
GB43 JB06 JB12A JJ03
JJ07
4J026 AB22 BA05 BA07 BA22 BA40
BA41 BA46 DA05 DB36 GA07
4J027 AC01 AC06 AC10 BA16 BA17
BA18 BA22 BA23 BA29 CC02
CC03 CC01